

51

Int. Cl. 3:

**B 05 D 7/26**

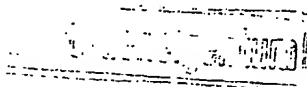
19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 05 D 1/36

B 05 D 7/16

C 09 D 5/42

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 30 30 116 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 30 30 116**

21

Aktenzeichen:

P 30 30 116.7-45

22

Anmeldetag:

8. 8. 80

43

Offenlegungstag:

19. 2. 81

30

Unionspriorität:

32 33 31

17. 8. 79 Japan P 103982-79

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines vielschichtigen Überzugs

71

Anmelder:

Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo (Japan)

74

Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Weisert, A., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

72

Erfinder:

Murase, Heihachi, Hiratsuka, Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DE 30 30 116 A 1**

2668 AW/My

KANSAI PAINT CO., LTD.

Amagasaki, Japan

---

 Verfahren zur Herstellung eines vielschichtigen Überzugs
 

---

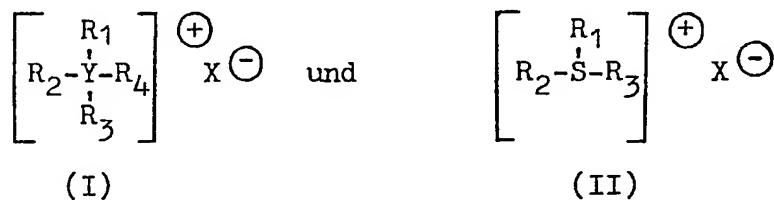


---

 P a t e n t a n s p r ü c h e
 

---

1. Verfahren zur Herstellung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films durch Auftragen eines einen mehrschichtigen Überzug bildenden Anstrichmittels auf die Oberfläche eines Substrats unter Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films darauf, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Beschichten die Oberfläche des Substrats mit einer Lösung behandelt wird, die mindestens eine Oniumverbindung, ausgewählt unter den Verbindungen der folgenden Formeln (I) und (II)



enthält, worin Y ein Stickstoff-, Phosphor- oder Arsenatom bedeutet,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  gleich oder unterschiedlich sind und je ein Wasserstoffatom oder eine organische Gruppe mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und  $X^-$  ein Anion darstellt.

130008/0942

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Gruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome und ein Heteroatom enthält, ausgewählt aus der Gruppe hydroxylische und ätherartige Sauerstoffatome und Halogenatome.

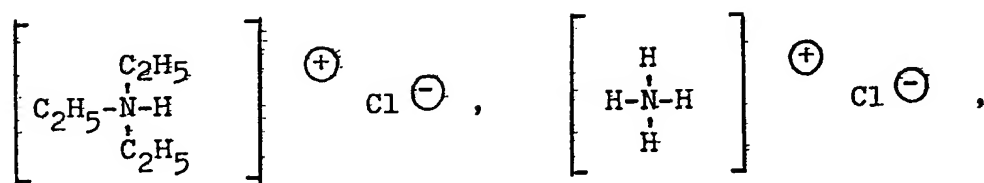
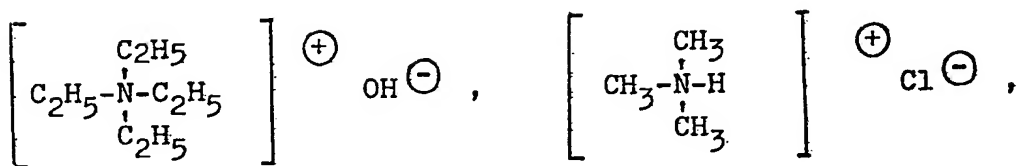
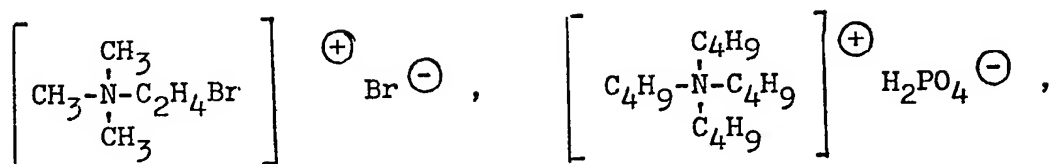
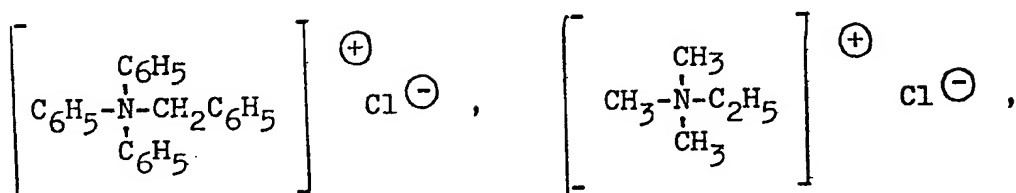
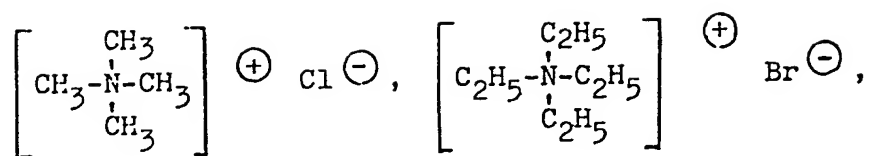
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Gruppe aus der Klasse ausgewählt wird, die enthält: Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Toluyllgruppe, eine Xylylgruppe, eine Benzylgruppe, Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und Halogenalkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

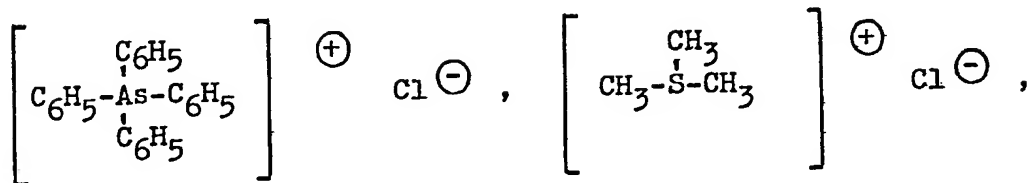
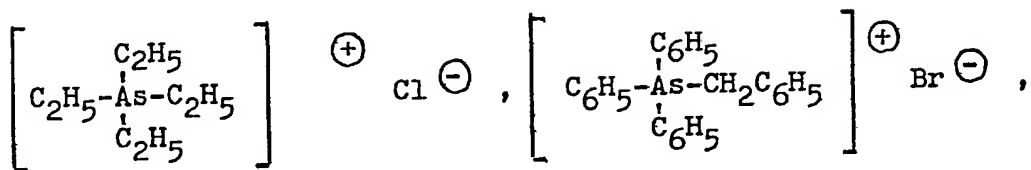
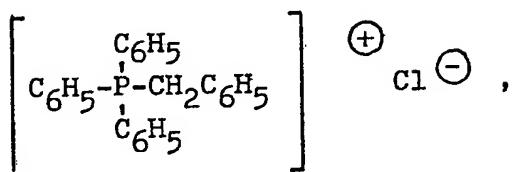
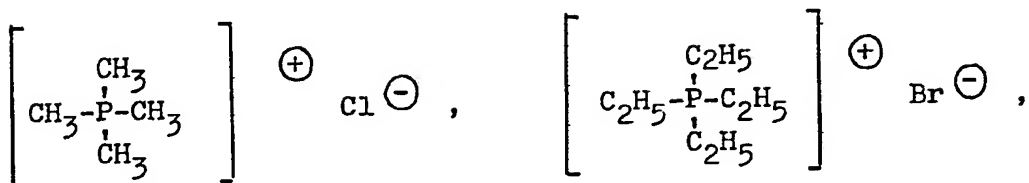
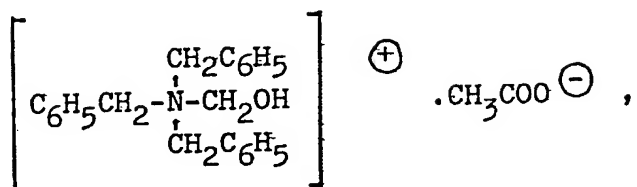
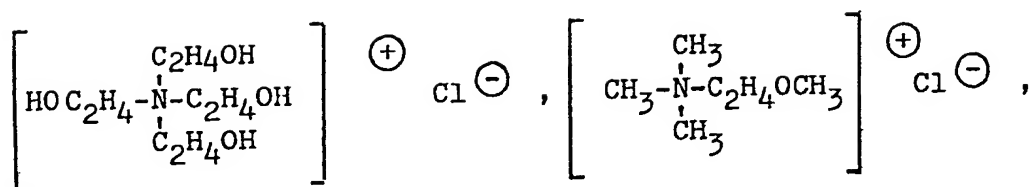
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Gruppe ausgewählt wird aus der Klasse, die enthält: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe und eine Benzylgruppe.

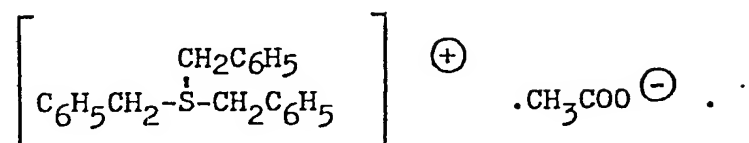
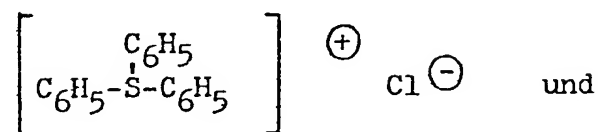
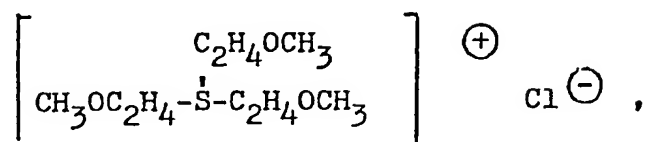
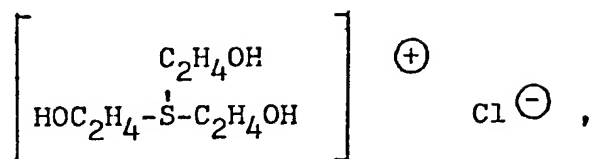
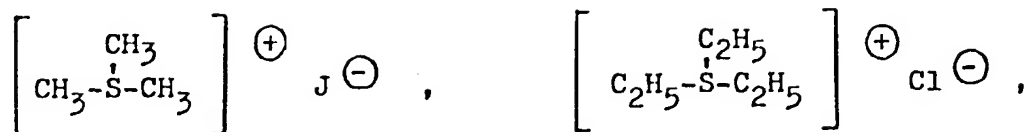
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $X^-$  ausgewählt wird aus der Gruppe  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_2H_5COO^-$ ,  $CH_3CH(OH)-COO^-$  und  $C_6H_5SO_3^-$ .

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion ein Halogenion ist.

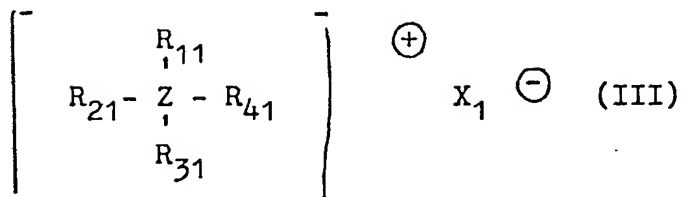
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oniumverbindung ausgewählt wird aus der Gruppe







8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oniumverbindung eine Ammonium- oder Phosphoniumverbindung der folgenden Formel



ist, worin Z ein Stickstoff- oder Phosphoratom bedeutet,  $R_{11}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{31}$  und  $R_{41}$  gleich oder unterschiedlich sind und je für eine niedrige Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe stehen und  $X_1^{\ominus}$  ein Halogenion darstellt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung die Oniumverbindung in einer Konzentration von 0,01 bis 30 Gew.% enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung durchgeführt wird, indem man die Oberfläche des Substrats mit der Lösung beschichtet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Oniumverbindung in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa  $1,5 \text{ g/m}^2$  aufgetragen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein Mono-, Di- oder Tri-(hydroxy-niedrigalkyl)-amin oder Phosphorsäure enthält.

13. Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 12 beschichtet worden ist.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines vielschichtigen oder mehrschichtigen Überzugs. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem die Oberfläche des Substrats vor dem Aufstreichen des Anstrichmittels, das einen vielschichtigen Überzug bilden kann, vorbehandelt wird. Die genannte Oberfläche wird mit einer bestimmten Art von Oniumverbindung vorbehandelt, wodurch die Phasentrennung des Anstrichmittels (Bildung der vielen Schichten) aktiviert bzw. begünstigt wird und wodurch die Glätte der Oberfläche des gebildeten, vielschichtigen Überzugs erhöht und ebenfalls die Eigenschaften des Überzugs verbessert werden.

Anstrichmittel oder Farben, die viele Schichten ergeben und einen vielschichtigen Überzug liefern, zeigen die doppelte Funktion eines Grundierungsmittels und eines Decküberzugs durch einmaliges Beschichten und Brennen. Eine solche Art von Anstrichmittel enthält im allgemeinen ein Harz mit einer relativ starken Polarität, wie ein Epoxyharz oder ein Polyesterharz, und ein Harz mit einer relativ niedrigen Polarität, wie ein Polyolefinharz oder ein Acrylharz. Wird dieses Anstrichmittel auf die Oberfläche des Substrats aufgetragen, haften die zuvor erwähnten Harzkomponenten randomartig an der Substratoberfläche. Bei dem nachfolgenden Einbrennen schmelzen die Harzkomponenten, und die Harzkomponente mit hoher Polarität bewegt sich auf die Oberfläche des Substrats und die Harzkomponente mit niedriger Polarität bewegt sich in Richtung auf die Außenluft und dadurch wird ein mehrschichtiger Überzug gebildet. Das darauffolgende Härten des Überzugs verläuft so, daß ein mehrschichtiger Überzug erhalten wird. Um die zwei oder mehr Harzkomponenten in dem Anstrichmittel, das den mehrfachen Überzug ergibt, genau in eine Vielfalt von Schichten zum Zeitpunkt des Brennens zu verteilen, ist es möglich, die Oberflächenspannungen dieser



Harzkomponenten während des Schmelzens, ein Parameter für die Bildung der vielen Schichten, und einen Affinitätsparameter auszunutzen. Diese Theorie ist dem Fachmann bereits geläufig. Die Anstrichmittel, die mehrere Schichten bilden, und die Theorie für die Herstellung der Filme daraus werden z.B. in der JA-AS 14577/78 beschrieben.

Anstrichmittel, die mehrschichtige Überzüge bilden und die obige Funktion bewirken, sind bekannt und einige wurden bereits für die technische Anwendung vorgeschlagen. Typische Beispiele hierfür werden in der JA-AS 14577/78 und den JA-OSen 43839/77 (entsprechend der GB-PS 1 570 540), 140336/78 und 25637/79 beschrieben. Die Pulveranstrichmittel, die einen vielschichtigen Überzug ergeben und die in diesen Patentschriften beschrieben werden, enthalten ein Gemisch aus zwei oder mehreren Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Verträglichkeit, Oberflächenspannung etc.). Ein solches Pulveranstrichmittel zeichnet sich durch die Tatsache aus, daß es durch ein einmaliges Auftragen und ein einmaliges Brennen einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film mit einer Kombination der gewünschten Eigenschaften, wie guter Adhäsion an der Substratoberfläche, guter Korrosionsbeständigkeit und guter Wetterbeständigkeit, und einer Verschmutzungsbeständigkeit auf der Oberfläche des aufgetragenen Films, der in Kontakt mit der Luft ist, ergibt. Wegen dieser Vorteile haben die Anstrichmittel als Anstrichmittel, die Energie einsparen, große Beachtung gefunden.

Diese Anstrichmittel besitzen jedoch auch Nachteile. Da der Mechanismus bei der Herstellung des vielschichtigen, aufgetragenen Films auf der Ausnutzung der Unterschiede in der Oberflächenenergie zwischen dem Polymeren und dem Anstrichmittel und der Substratoberfläche, d.h. der Ausnutzung der natürlichen Energiegesetze, beruht, führen andere Faktoren, wodurch eine Verschlechterung eintritt, zu einem beschädig-

ten, mehrschichtigen Film. Die Bildung des mehrschichtigen, aufgetragenen Films beruht auf dem Unterschied in der Oberflächenenergie zwischen den filmbildenden Komponenten. Da dieser Unterschied sehr viel größer ist als der Unterschied in dem spezifischen Gewicht zwischen den einzelnen Polymeren oder der Unterschied in dem spezifischen Gewicht zwischen den Pigmenten, treten in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten auf. Große Schwierigkeiten treten jedoch auf, wenn man versucht, einen vollständigen, mehrschichtigen Überzug in einem System herzustellen, das eine hohe Rate bei der Härtingsreaktion ergibt, oder in einem stark viskosen System, oder wenn man versucht, ein dünnes Filmsystem oder eine Substratoberfläche mit niedriger Oberflächenenergie zu verwenden.

Bei den üblichen Beschichtungsverfahren ist es übliche Praxis, die Vernetzungsdichte des Polymeren zu erhöhen, um dem aufgetragenen Film physikalische Festigkeit zu verleihen. Dies bedeutet eine Erhöhung des Härungsvermögens und dementsprechend wird die Gelzeit des Anstrichmittels verkürzt. Dies gilt ebenfalls bei der Bildung von mehrschichtigen Filmen. Soll ein aufgetragener Film mit hoher physikalischer Festigkeit hergestellt werden, so sind natürlich eine hohe Vernetzungsdichte und eine Verkürzung der Gelzeit erforderlich. Der Fließfähigkeitszustand eines Anstrichmittels, das für die Bildung eines mehrschichtigen Überzugs erforderlich ist, kann während einer ausreichend langen Zeit nicht erhaltenbleiben, und daher erhält man oft nicht einheitliche, mehrschichtige Filme.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man mehrschichtige, aufgetragene Filme in einem hochviskosen System herstellt. Beispielsweise findet bei einem Anstrichmittel, das einen mehrschichtigen Überzug ergibt und das ein Polyolefin und ein Epoxyharz enthält, eine Phasentrennung statt, und die

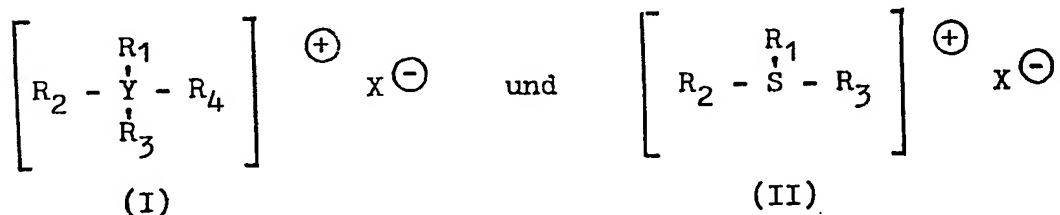
Bildung des mehrschichtigen Films ist oft unvollständig, da das Polyolefin eine schlechte Fließfähigkeit aufweist. Die unvollständige Bildung des vielschichtigen Films tritt im Aussehen und in den Eigenschaften des Films zutage. Eine mikroskopische Untersuchung des aufgetragenen Films zeigt, daß eine Komponente, die eine Schicht im Kontakt mit der Substratoberfläche besitzt und die als "Komponente der unteren Schicht" bezeichnet wird, die Substratoberfläche nicht einheitlich bedeckt, und eine Komponente, die eine Schicht im Kontakt mit der Luft bildet und die als "Komponente für die obere Schicht" bezeichnet wird, steht manchmal im Kontakt mit der Substratoberfläche. Daher ist die Grenzfläche zwischen den Schichten nicht glatt, und es ist schwierig, einen vollständigen, mehrschichtigen Film zu bilden. Wenn die Komponente der unteren Schicht in diesem Fall ein anti-korrosives Anstrichmittel ist, ist es offensichtlich, daß die Korrosionsbeständigkeit natürlicherweise verschlechtert wird. Wenn eine solche ungleichmäßige Grenzfläche in einem mehrschichtigen Überzug auftritt, beeinflußt sie ebenfalls nachteilig die Glätte der obersten Oberfläche aus dem aufgetragenen Film und der Glanz wird offensichtlich verschlechtert.

Wie oben angegeben, ergibt ein Anstrichmittel für einen vielschichtigen Überzug einen zufriedenstellenden, vielschichtigen, aufgetragenen Film, wenn seine Fließfähigkeit, die für die Bildung des mehrschichtigen, aufgetragenen Films erforderlich ist, während einer ausreichend langen Zeit erhalten bleiben kann und wenn es eine Schmelzviskosität aufweist, die ausreicht, daß es fließfähig ist. Sonst wird der entstehende, mehrschichtige, aufgetragene Film ungenügend.

Die Anmelderin hat gefunden, daß, wenn die Oberfläche des Substrats mit einer bestimmten Art von Oniumverbindung vorbehandelt wird, bevor das Anstrichmittel, das einen mehrschichtigen Überzug bildet, aufgetragen wird, die Bildung des

mehrschichtigen, aufgetragenen Films begünstigt wird und glatt und schnell selbst bei solchen Bedingungen verläuft, die für die Bildung eines mehrschichtigen Überzugs nicht vollständig geeignet sind, z.B. wenn die Fließfähigkeit des Anstrichmittels, das einen mehrschichtigen Überzug bildet, nur während kurzer Zeit aufrechterhalten werden kann oder wenn das Anstrichmittel eine Harzkomponente mit hoher Schmelzviskosität enthält. Es wurde gefunden, daß mit einem solchen Anstrichmittel ein mehrschichtiger, aufgetragener Film, der sowohl in seinem Aussehen als auch in seinen Eigenschaften perfekt ist, hergestellt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films, bei dem ein Anstrichmittel, das einen vielschichtigen Überzug bildet, auf die Oberfläche des Substrats unter Bildung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films aufgetragen wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß vor dem Beschichten die Oberfläche des Substrats mit einer Lösung behandelt wird, die mindestens eine Oniumverbindung enthält, ausgewählt unter Verbindungen der folgenden Formeln (I) und (II)



worin Y ein Stickstoff-, Phosphor- oder Arsenatom bedeutet,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  gleich oder unterschiedlich sind und je für ein Wasserstoffatom oder eine organische Gruppe mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen stehen und  $X^{\ominus}$  ein Anion bedeutet.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Oberfläche des Substrats mit der Oniumverbindung der Formel (I) oder (II) unter Bildung eines sehr dünnen Films, der ein

bis mehrere Moleküle dick ist, aus der Oniumverbindung darauf vorbehandelt. Wird ein Anstrichmittel, das einen mehrschichtigen Überzug bildet, auf die vorbehandelte Oberfläche des Substrats aufgetragen, so benetzt die Komponente der unteren Schicht des Anstrichmittels einheitlich die Substratoberfläche innerhalb einer sehr kurzen Zeit, und die Komponente für die obere Schicht bildet exklusiv eine obere Schicht, ohne daß sie an der Substratoberfläche haftet. Es ist somit möglich, einen perfekten, vielschichtigen Film herzustellen, der aus einer unteren und einer oberen Schicht besteht, die parallel zueinander aufeinanderliegen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Oniumverbindungen besitzen eine starke Affinität sowohl für die Substratoberfläche (z.B. die Oberfläche eines Metalls oder eine chemisch behandelte Oberfläche eines Metalls) als auch für die Komponente der unteren Schicht (z.B. ein Epoxy- oder Polyesterharz) des Anstrichmittels, das einen vielschichtigen Überzug bildet. Man nimmt an, daß die Oniumverbindungen eine glatte "Benetzung" zwischen der Substratoberfläche und der Harzkomponente der unteren Schicht des Anstrichmittels, das den vielschichtigen aufgetragenen Film bildet, bei dem Filmbildungsverfahren bewirken und daß daher die Phasentrennung innerhalb einer sehr kurzen Zeit beendet ist und man einen glatten, mehrschichtigen, aufgetragenen Film erhält. Dies bewirkt, daß die Bildung des aufgetragenen, mehrschichtigen Films leicht durchgeführt werden kann, wenn die Reaktivität der filmbildenden Komponenten, insbesondere der Harzkomponente der unteren Schicht, erhöht wird. Dadurch werden die Filmeigenschaften verbessert. Die Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films bei solchen Bedingungen, bei denen die Gelierungszeit, während der die Fließfähigkeit beibehalten wird, verkürzt wird, wird erleichtert. Die Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films bei hohen Temperaturen während kurzer Zeit wird möglich, oder es kann ein mehrschichtiger, auftragen r Film in inem System her-

gestellt werden, das eine Harzzusammensetzung mit hoher Schmelzviskosität aufweist, wie das zuvor erwähnte Polyolefin/Epoxyharz-System. Es wurde weiterhin bestätigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren für die Bildung eines ultradünnen, mehrschichtigen Films (20 bis 30 Mikron) sehr wirksam ist, dessen Bildung sehr schwierig ist bei der Verwendung von pulverförmigen Anstrichmitteln, die einen mehrschichtigen Überzug bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient somit dazu, die Nicht-Konformität der verschiedenen Faktoren, die bei der Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films eine Rolle spielen, auszuschalten, und man erhält so einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film, der sowohl im Aussehen als auch in seiner Funktion perfekt ist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Oberflächenenergie der Oberfläche eines Substrats wirksam durch die Vorbehandlung der Substratoberfläche mit den spezifizierten Oniumverbindungen kontrolliert. Die thermodynamische Zwischenwirkung zwischen der Komponente der unteren Schicht des einen mehrschichtigen Überzug bildenden Anstrichmittels und der Oberfläche des Substrats ist ein wesentlicher Faktor bei dem Mechanismus der Bildung einer mehrschichtigen, aufgetragenen Filmform des Anstrichmittels (Phasentrennung). Wenn die Oberflächenenergie der Substratoberfläche niedriger ist als die der Harzkomponente der unteren Schicht, ist die Bildung des gewünschten, aufgetragenen, mehrschichtigen Films extrem schwierig. Wird das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren auf einer solchen Substratoberfläche durchgeführt, kann der Oberflächen-Energiewert der Substratoberfläche wesentlich verbessert werden, und auf der Substratoberfläche kann leicht ein mehrschichtiger, aufgetragener Film hergestellt werden.

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahrens können überragende Vorteile bei Anstrichmitteln, die einen mehrschichtigen Überzug bilden, hinsichtlich ihrer Fähigkeit, den mehrschichtigen Überzug zu bilden, erhalten

130008/0942

werden. Das Aussehen des mehrschichtig n, aufgetragenen Films, die Adhäsion an der Substratoberfläche und die Korrosionsbeständigkeit der unteren Filmschicht und die Wetterbeständigkeit und die Verschmutzungsbeständigkeit der oberen Schicht des aufgetragenen Films können unabhängig voneinander verbessert werden. In dieser Hinsicht besitzt die vorliegende Erfindung große industrielle Bedeutung.

In den obigen Formeln (I) und (II) kann die organische Gruppe für  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  irgendeine organische Gruppe sein, die die Ionisierung der Oniumverbindung nicht wesentlich stört und die die Affinität der Oniumverbindungen gegenüber der Substratoberfläche nicht nachteilig beeinflusst. Die organische Gruppe umfaßt im allgemeinen Kohlenwasserstoffgruppen mit nicht mehr als 8 und bevorzugt nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen, die ein Heteroatom, wie ein Sauerstoffatom, in Form einer Hydroxylgruppe, Alkoxygruppe (z.B. Äthersauerstoff) usw., enthalten können und/oder die mit einem Halogenatom substituiert sein können. Die organische Gruppe kann somit eine Kohlenwasserstoffgruppe mit nicht mehr als 8 und vorzugsweise nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen sein, die gegebenenfalls mindestens 1, bevorzugt 1 bis 3 und mehr bevorzugt nur 1, Heteroatom enthalten kann, ausgewählt unter Hydroxyl- und Äthersauerstoffatomen und Halogenatomen. Solche Kohlenwasserstoffgruppen umfassen aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffgruppen, wie Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl- und Aralkylgruppen. Die Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein und enthalten bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butyl, Pentyl, Heptyl und Octyl. Die Cycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen sind bevorzugt solche mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl und Cyclohexyläthyl. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl, Toly1 und Xyl1, wobei die Ph nylgrupp bevorzugt ist. Beispiele für Aralkylgruppen sind B nzyl- und Phen-

Äthylgruppen, wobei die Benzylgruppe bevorzugt ist.

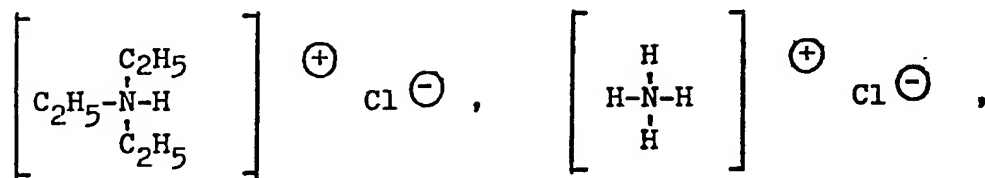
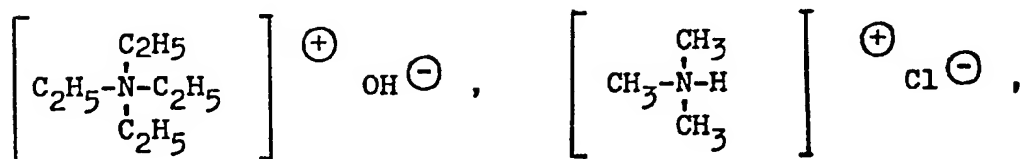
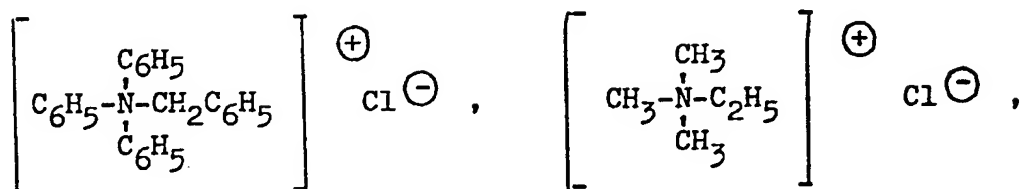
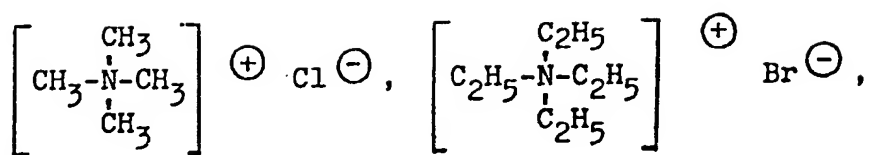
Bevorzugte Beispiele der Kohlenwasserstoffgruppe, die ein Heteroatom, ausgewählt unter hydroxylischen und ätherischen Sauerstoffatomen, und Halogenatome enthalten, sind  $C_{1-8}$ -Hydroxyalkylgruppen (insbesondere Hydroxy-niedrigalkylgruppen), wie Hydroxymethyl, Hydroxyäthyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl, Hydroxyheptyl und Hydroxyoctyl;  $C_{2-8}$ -Alkoxyalkylgruppen (insbesondere Niedrigalkoxy-niedrigalkylgruppen), wie Methoxymethyl, Methoxyäthyl, Äthoxymethyl, n-Propoxyäthyl, Isopropoxymethyl, n-Butoxymethyl, Isobutoxyäthyl und tert.-Butoxyäthyl; und  $C_{1-6}$ -Alkylgruppen, wie Chlormethyl, Chloräthyl, Chloropren, Chlorpentan, Bromäthyl und Brompropan.

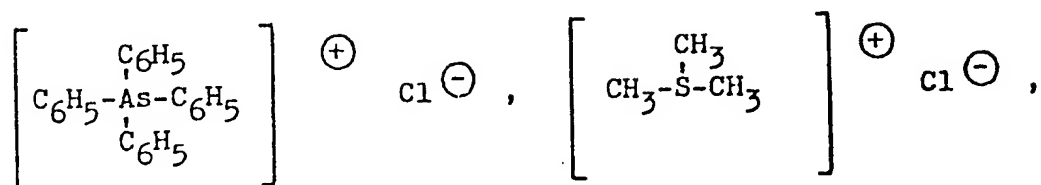
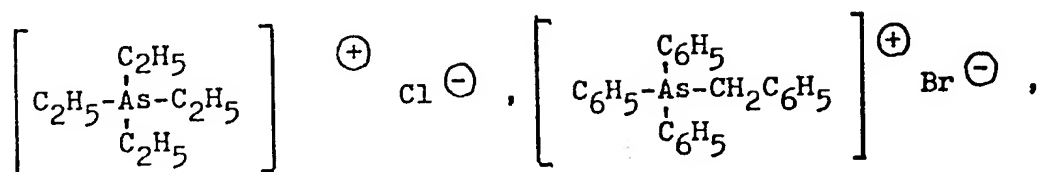
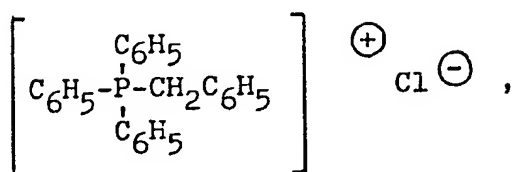
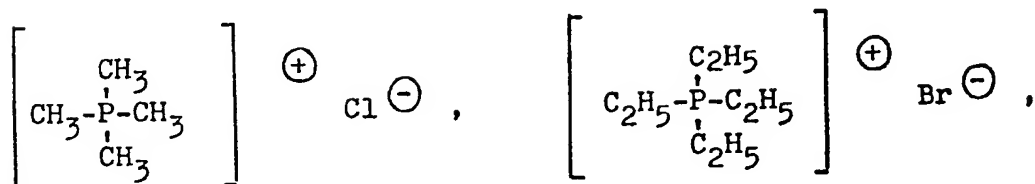
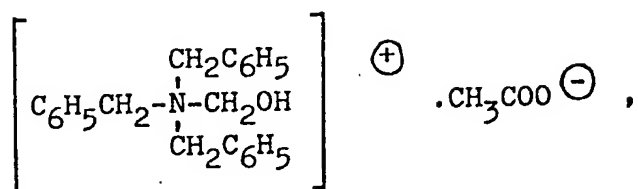
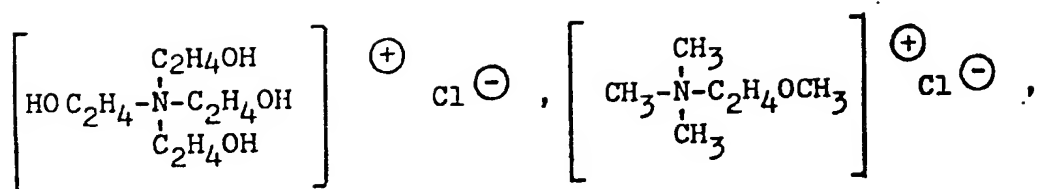
Beispiele für das Anion  $X^{\ominus}$  sind anorganische Säuregruppen, wie  $PO_4^{3\ominus}$ ,  $HPO_4^{2\ominus}$ ,  $H_2PO_4^{\ominus}$ , Halogenionen (z. B.  $Cl^{\ominus}$ ,  $Br^{\ominus}$ ,  $I^{\ominus}$ ),  $SO_4^{2\ominus}$ ,  $HSO_4^{\ominus}$  und  $NO_3^{\ominus}$  Hydroxylion ( $OH^{\ominus}$ )<sub>2</sub> und organische Säuregruppen, wie  $CH_3COO^{\ominus}$ ,  $C_2H_5COO^{\ominus}$ ,  $CH_3CH(OH)COO^{\ominus}$  und  $C_6H_5SO_3^{\ominus}$ .

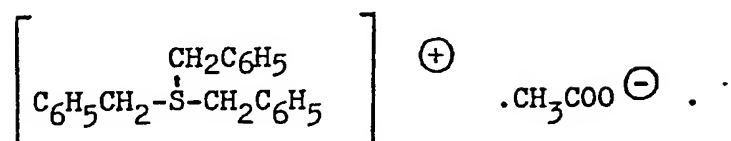
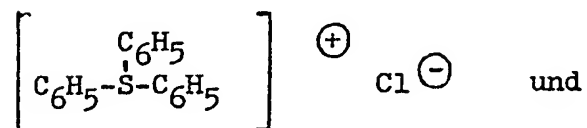
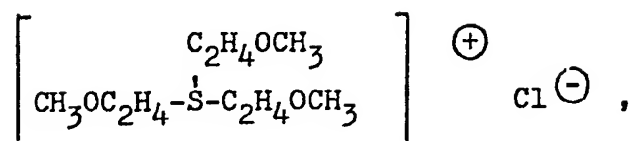
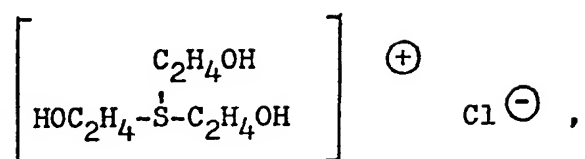
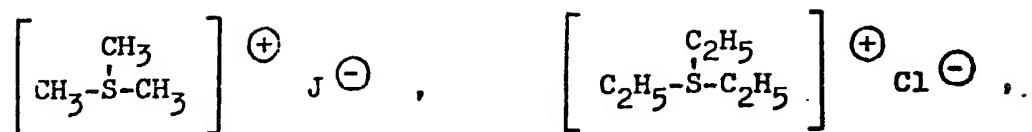
Der in der vorliegenden Anmeldung verwendete Ausdruck "niedrig" zur Beschreibung von Gruppen oder Verbindungen bedeutet, daß die Gruppen und Verbindungen, die so beschrieben werden, nicht mehr als 6 und insbesondere nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Typische Beispiele von Oniumverbindungen der Formeln (I) und (II) werden im folgenden aufgeführt.









Diese Oniumverbindungen können entweder allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden.

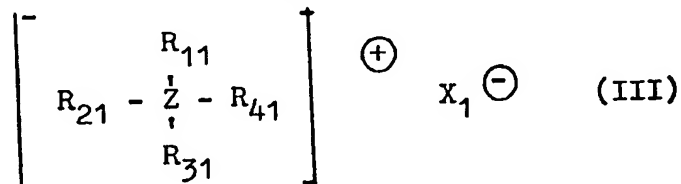
Da die Oniumverbindungen die Eigenschaft besitzen, daß sie zwischen der Substratoberfläche und der Komponente für die untere Schicht des einen vielschichtigen Überzug bildenden Harzes eine thermodynamische Affinität ergeben, kann selbst eine geringe Menge eines dünnen Films, der ein bis mehrere Moleküle dick ist, aus der Oniumverbindung einen großen Einfluß auf die Bildung des mehrschichtigen Überzugs ausüben. Der Einfluß der Alkylgruppen als Substituenten  $R_1$

bis  $R_4$  ist bei Niedrigalkylgruppen, insbesondere Methyl, am größten und er wird progressiv schwächer, wie sich die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen erhöht. Die Wirkung ist groß bei Aryl- und Aralkylgruppen, wie bei einer Phenyl- oder Benzylgruppe. Dementsprechend sind die Substituenten  $R_1$  bis  $R_4$  bevorzugt  $C_{1-4}$ -Alkylgruppen,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkylgruppen,  $C_{2-4}$ -Alkoxyalkylgruppen,  $C_{1-4}$ -Halogenalkylgruppen, eine Phenylgruppe und eine Benzylgruppe.

Hinsichtlich der zentralen Elemente der Oniumverbindungen sind ein Stickstoffatom und ein Phosphoratom besonders geeignet, und Arsen- und Schwefelatome scheinen die Wirkung etwas zu erniedrigen.

Hinsichtlich der Anionen  $X^-$  sind Halogenionen, insbesondere ein Chlorion, am besten geeignet und danach folgt das Bromion und das Jodion.

Eine bevorzugte Gruppe von Oniumverbindungen, die für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, umfaßt somit Ammonium- und Phosphoniumverbindungen der folgenden Formel



worin Z ein Stickstoff- oder Phosphoratom bedeutet,  $R_{11}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{31}$  und  $R_{41}$  gleich oder unterschiedlich sind und für eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (insbesondere eine Methyl- oder Äthylgruppe), eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe stehen und  $X_1^-$  ein Halogenion, insbesondere  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oder  $J^-$  bedeutet.

Bei der Behandlung einer Substratoberfläche wird die Oniumverbindung aus ihrer Lösung angewendet.

Da die Oniumverbindung im allgemeinen wasserlöslich ist, kann sie als wäßrige Lösung verwendet werden. Irgendein anderes Lösungsmittel, das die Oniumverbindung löst, kann verwendet werden, da das einen vielschichtigen Überzug bildende Anstrichmittel im allgemeinen angewendet wird, nachdem der Überzug aus Oniumverbindung bei der Vorbehandlung getrocknet wurde. Die Art des Lösungsmittels der Vorbehandlungslösung beeinflusst daher nicht die Filmbildungseigenschaften des einen vielschichtigen Überzug bildenden Anstrichmittels. Man kann somit ein organisches Lösungsmittel verwenden, um die Trocknungseigenschaften der Vorbehandlungslösung oder die Benetzbarkeit der Substratoberfläche zu verbessern. Man kann ein Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel ebenfalls verwenden. Beispiele von organischen Lösungsmitteln, die verwendet werden können, umfassen Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon und Methylisobutylketon; Alkohole, wie Methanol, Äthanol und Isopropanol; Ester, wie Methylacetat, Äthylacetat und Isopropylacetat; und höhersiedende Lösungsmittel, wie Äthylenglykol-monoäthyläther und Äthylenglykol-monoäthylätheracetat. Diese Lösungsmittel können allein oder als Gemisch miteinander verwendet werden. Man kann auch mindestens eines dieser Lösungsmittel zusammen mit Wasser verwenden. Welches Lösungsmittel oder welches Lösungsmittelgemisch verwendet wird, wird bestimmt, indem man die Löslichkeit der Oniumverbindung, die Benetzbarkeit der Substratoberfläche, die Trocknungseigenschaften der Oniumverbindung, die Gefahr einer Entflammbarkeit des Lösungsmittels und seinen Einfluß auf die Umgebungsbedingungen etc. in Betracht zieht.

Die Konzentration an Oniumverbindung ist in dem Lösungsmittel nicht kritisch. Sie beträgt im allgemeinen 0,01 bis 30 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.%. Wenn die Konzentration

130008/0942

an Oniumverbindung unter 0,01 Gew.% liegt, wird die Vorbehandlungswirkung im allgemeinen verschlechtert und die Schicht der unteren Komponenten kann die Oberfläche des Substrats nicht vollständig bedecken. Wenn sie andererseits 30 Gew.% überschreitet, wird die Vorbehandlungslösung der Oniumverbindung zu viskos und ihre Auftragungsfähigkeit wird verschlechtert. Weiterhin wird die Trocknungseigenschaft verschlechtert.

Die Anwendung der so hergestellten Vorbehandlungslösung, die mindestens eine solche Oniumverbindung enthält, kann nach an sich bekannten Beschichtungsverfahren, wie durch Sprühbeschichten, Bürstenbeschichten, Walzenbeschichten und Eintauchbeschichten, erfolgen. Die Menge an Vorbehandlungslösung unterscheidet sich, abhängig von der Art oder der Konzentration der verwendeten Oniumverbindung. Vorteilhafterweise beträgt sie im allgemeinen etwa 0,001 bis etwa  $1,5 \text{ g/m}^2$ , vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa  $0,5 \text{ g/m}^2$ , berechnet als das Gewicht der Oniumverbindung in der Vorbehandlungslösung.

Das Trocknen der aufgetragenen Vorbehandlungslösung kann bei Zimmertemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Die Temperatur muß nur ausreichen, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Wenn die Vorbehandlungslösung einen hohen Wassergehalt aufweist, ist die Verdampfung langsam, und im allgemeinen erfolgt das Trocknen bei erhöhter Temperatur. Geeigneterweise erfolgt das Trocknen in einem erwärmten Ofen, durch den heiße Luft zirkuliert wird. Die Trocknungstemperatur wird bevorzugt auf 50 bis  $140^\circ\text{C}$  eingestellt.

Die Trocknungszeit ist nicht besonders beschränkt, da der Endzweck darin besteht, das Lösungsmittel zu verdampfen. Beim Trocknen bei Zimmertemperatur beträgt eine ausreichende Trocknungszeit 5 bis 15 Minuten und bei  $100^\circ\text{C}$  ist eine Zeit von 2 bis 3 Minuten ausreichend.

Gegebenenfalls können etwa 0,1 bis etwa 3 Gew.Teile eines Mono-, Di- oder Tri-(hydroxy-niedrigalkyl)-amins, wie Mono-äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthylanolamin, oder etwa 0,05 bis etwa 0,2 Gew.Teile Phosphorsäure/100 Gew.Teile Behandlungslösung zu der Vorbehandlungslösung der Oniumverbindung zugegeben werden. Dies führt zu einer Verbesserung in der Korrosionsbeständigkeit.

Ein einen vielschichtigen, aufgetragenen Film ergebendes Anstrichmittel wird dann auf die Substratoberfläche, die mit einer Lösung der Oniumverbindung auf die oben beschriebene Weise beschichtet wurde, aufgetragen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Vorbehandlung der Substratoberfläche mit der Oniumverbindung, und hinsichtlich der Art des Anstrichmittels, das einen mehrschichtigen Überzug ergibt und das anschließend auf die vorbehandelte Oberfläche aufgetragen wird, gibt es keine Beschränkungen. Man kann daher bei der vorliegenden Erfindung irgendeine Art der bekannten Anstrichmittel, die einen mehrschichtigen Film bilden, verwenden. Beispielsweise kann man solche Anstrichmittel, die in der JA-AS 14577/78, der GB-PS 1 570 540 und JA-OSen 43840/77, 43841/77, 140336/78, 141341/78, 143630/78 und 25637/79 beschrieben werden, verwenden. Diese Patentschriften werden nur als Literaturstellen genannt, anstatt daß diese Anstrichmittel im einzelnen erläutert werden.

Das einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film ergebende Anstrichmittel enthält eine Polymerkomponente, die eine untere Schicht bildet, und eine Polymerkomponente, die eine obere Schicht bildet. Insbesondere kann es aus einem Gemisch aus zwei oder mehreren thermoplastischen Harzen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. aus einem Gemisch aus einem Phthalsäureharz und einem Celluloseacetatbutyratharz), einem Gemisch aus einem wärmehärtenden Harz und einem thermoplastischen Harz (z.B. einem Gemisch aus einem Epoxyharz und

einem Polyäthylenharz) und einem Gemisch aus zwei oder mehreren wärmehärtenden Harzen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. einem Gemisch aus einem Epoxyharz und einem Acrylharz mit reaktiven funktionellen Gruppen) bestehen. Das Anstrichmittel kann in irgendeiner Form, wie als Pulver, Aufschlämmung, wäßrige Dispersion oder wäßrige Lösung vorliegen oder es kann ein Anstrichmittel auf Lösungsmittelgrundlage sein.

Das einen mehrschichtigen Überzug bildende Anstrichmittel, das bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, wird hergestellt, indem man die verschiedenen Gemisch aus Harzen, wie oben erläutert, vermischt, wenn mindestens zwei Arten von Harzen, die als Träger verwendet werden, unlöslich oder ineinander schwach löslich sind und der Unterschied in der Oberflächenspannung zwischen den Harzen mindestens 0,6 dyn/cm und der Unterschied in dem Parameter bei der Bildung der mehrfachen Schichten zwischen den Harzen mindestens 0,2 mm beträgt. Beispiele von Anstrichmitteln, die einen mehrschichtigen Überzug bilden und diese Forderungen erfüllen sind ein pulverförmiges, einen mehrschichtigen Überzug bildendes Anstrichmittel aus (a) einem festen Pulver, aus einem olefinisches Harz, enthaltend mindestens 76 Gew.% einer sich von einem Olefin ableitenden Struktureinheit, mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 120 g/10 min, und (b) einem filmbildenden Harzmaterial, enthaltend ein Epoxyharz mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 4000 und einem Epoxyäquivalent von 100 bis 500; und ein aufschlämmungsartiges, einen mehrschichtigen Überzug bildendes Anstrichmittel aus den obigen Komponenten (a) und (b) und einem flüchtigen organischen, flüssigen Medium, das das Pulver (a) benetzen kann, das aber im wesentlichen unfähig ist, das feste Pulver (a) zu quellen und aufzulösen. Das Beschichten und Brennen des Anstrichmittels kann nach an sich bekannten Verfahren oder ähnlichen Verfahren erfolgen, abhängig von der Art der verwendeten Anstrichmittels.

130008/0942



Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man so einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film herstellen, der in gutes Aussehen und gute Eigenschaften aufweist, unabhängig von der Art des einen mehrschichtigen Überzug bildenden Anstrichmittels oder von den Bedingungen bei der Herstellung des Films.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des mehrschichtigen, aufgetragenen Films kann anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert werden, in denen die Anwendung eines einen mehrschichtigen Überzug bildenden Anstrichmittels und die Art und Weise der Bildung des mehrschichtigen Films erläutert sind.

Fig. 1 ist eine Ansicht, in der das Beschichtungsverfahren unter Verwendung eines aufschlammungsartigen, einen mehrschichtigen Überzug bildenden Anstrichmittels veranschaulicht ist. Das Anstrichmittel kann, wie erläutert, hergestellt werden, indem man ein festes Pulver, das ein olefinisches Harz enthält, das im wesentlichen in einem Lösungsmittel unlöslich ist, in einer Lösung aus einem Epoxyharz, das in dem obigen Lösungsmittel vollständig löslich ist, dispergiert.

Fig. 2 zeigt eine Ansicht, in der das Beschichtungsverfahren unter Verwendung eines pulverförmigen, einen mehrschichtigen Überzug bildenden Anstrichmittels erläutert wird. Das Anstrichmittel kann, wie gezeigt, hergestellt werden durch Dispergieren eines festen Pulvers, das im wesentlichen ein Epoxyharz enthält, und eines festen Pulvers, das ein olefinisches Harz enthält, in einem flüssigen Medium, welches im wesentlichen diese festen Pulver nicht auflöst.

Sowohl in Fig. 1 als auch in Fig. 2 wird das Anstrichmittel 3 aus einem Vorratstank 1 zu einer Beschichtungsanordnung 2 geleitet und dann mittels der Beschichtungsanordnung 2

auf ein Metallsubstrat 5 aufgetragen, das einen vorgebildeten Überzug 4 aus einer Oniumverbindung gemäß der Erfindung enthält; z. B. wird ein elektrostatisches Beschichtungsverfahren [Stufe (A)] verwendet. Als Ergebnis erhält man, wie in Stufe (B) der Fig. 1 und 2 dargestellt, eine einzige aufgetragene Schicht 6, die sowohl das Epoxyharz als auch das olefinische Harz in solchem Zustand enthält, daß das feste, das olefinische Harz enthaltende Pulver in der Epoxyharzmatrix dispergiert ist oder daß das feste, das Epoxyharz enthaltende Pulver und das feste, das olefinische Harz enthaltende Pulver randomartig vermischt und auf dem Überzug 4 aus Oniumverbindung abgeschieden sind. Die aufgetragene Schicht wird dann gebrannt, z. B. durch Erhitzen bei 180°C während 30 min, wobei die Harze schmelzen. Als Folge orientiert sich das Epoxyharz mit hoher Affinität gegenüber der Oniumverbindung und mit hoher Oberflächenenergie in Richtung auf die Substratoberfläche, d.h. als untere Schicht. Das Olefinharz mit niedriger Oberflächenenergie orientiert sich in Richtung auf die Oberfläche aus der einzelnen, aufgetragenen Schicht 6. Dabei wird ein vielschichtiger, aufgetragener Film, der die untere Schicht 7 aus Epoxyharz und eine obere Schicht 8 aus Olefinharz umfaßt, gebildet [Stufe (C)].

Um die Wirkung bei der erfindungsgemäßen Vorbehandlung sicherzustellen, ist es möglich, unterschiedliche Pigmente in den Komponenten, die die obere und untere Schicht bilden, des Anstrichmittels zu dispergieren, die entstehende Schicht von dem Substrat entweder physikalisch oder nach dem Quecksilberamalgame-Verfahren abzureißen und die Trennbedingungen der einzelnen schichtbildenden Komponenten an der Oberfläche, die das Substrat berührt, mittels der Farbe der Pigmente zu untersuchen. Wenn der vielschichtige Film perfekt ausgebildet ist, bewegt sich der Farbstoff in der die obere Schicht bildenden Komponente nicht auf die Oberfläche des Substrats und die Substratoberfläche ist vollständig mit

dem Farbstoff in der unteren Schicht bedeckt. Dies kann man ebenfalls feststellen, indem man den mehrschichtigen, aufgetragenen Film an seinem senkrechten Teil mit einem Mikrotom schneidet und den Querschnitt des aufgetragenen Films mikroskopisch untersucht. Wenn der vielschichtige, aufgetragene Film perfekt ist, kann man die Grenzfläche zwischen der oberen Schicht und der unteren Schicht als fast vollständige, glatte, flache Oberfläche beobachten. Wenn er jedoch nicht perfekt ist, ist die Grenzfläche ungleichmäßig und extrem uneinheitlich. In diesem Fall ist die obere Oberfläche des aufgetragenen Films ebenfalls ungleichmäßig.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne Einschränkungen zum Beschichten von allgemeinen Maschinen und Gegenständen verwendet werden, die sowohl im Freien als auch innen verwendet werden. Es ist besonders geeignet, um Endüberzüge auf Gegenstände aufzubringen, die im Freien verwendet werden und bei denen eine Wetterbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit erforderlich ist (z.B. bei Traktoren, Behältern, Schutzgeländern, Sicherheitsschienen, Zäunen usw.) und im Inneren von Stahlrohren oder Tanks, bei denen eine Wasserbeständigkeit, Verschmutzungsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit erforderlich sind.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile und Prozentgehalte sind durch das Gewicht ausgedrückt.

#### B e i s p i e l 1

Ein 0,5 mm dickes, gewalztes Flußeisenstahlblech wird auf der Oberfläche vorbehandelt, indem man es in eine 0,5%ige wäßrige Lösung aus Trimethyl-2-bromäthyl-ammoniumbromid (p.a.-Qualität, Produkt der Wako Pure Chemical Co., Ltd.) eintaucht (die Menge an aufgetragener Oniumverbindung beträgt  $0,05 \text{ g/m}^2$ ). Die Oberfläche des Überzugs wird 10 min

bei Zimmertemperatur getrocknet und dann wird elektrostatisch auf die vorbehandelte Oberfläche in einen mehrschichtigen Überzug bildendes Anstrichmittel aufgetragen. Als Anstrichmittel verwendet man ein Pulveranstrichmittel, das hergestellt wird, indem man trocken vermischt: (A) 60 Teile eines Pulverharzes, welches Dianal BR105 (Molekulargewicht 51 000; ein thermoplastisches Acrylharz, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) und darin dispergiert 10% Titanweiß vom Rutiltyp und 5% Cyaningrün 6YS enthält, und (B) 40 Teile eines Pulverharzes, das Epikote 1007 (enthaltend 4,5% Dicyandiamid; ein Epoxyharz, hergestellt von Shell Chemical Co.) und 20% rotes Eisenoxid darin dispergiert enthält, wobei das Gemisch zu einer Teilchengröße von  $74\text{ }\mu\text{m}$  klassifiziert wird.

Der elektrostatisch aufgetragene Film wird 30 min bei  $180^{\circ}\text{C}$  unter Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films mit einer Dicke von etwa  $120\text{ }\mu\text{m}$  erhitzt.

Der entstehende, mehrschichtige, aufgetragene Film wird mit einem mehrschichtigen, aufgetragenen Film verglichen, der bei den gleichen Bedingungen mit der Ausnahme gebildet wurde, daß das Stahlblech nicht vorbehandelt wurde. Es wird sichergestellt, daß der erstere wesentlich besser ist als der letztere hinsichtlich der Oberflächenglätte und des Glanzes. Der entstehende, mehrschichtige Film wird von dem Stahlblech abgezogen und in getrenntem Zustand werden die vielen Schichten an der Substratkontaktoberfläche mikroskopisch geprüft. Man stellt fest, daß die Epoxyharzschicht die Substratoberfläche bei dem ersteren einheitlich bedeckt, wobei die Epoxyharzschicht die Substratoberfläche des letzteren nicht vollständig bedeckt und die Acrylharzschicht an einigen Stellen freigesetzt ist. Es wurde so erläutert, daß das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren für die Bildung eines mehrschichtigen Films sehr wirksam ist.

## B i s p i e l 2

Tetraäthyl-ammoniumhydroxid (p.a.-Qualität, ein Produkt der Wako Pure Chemical Co., Ltd.) wird in einer Konzentration von 1% in einem Gemisch aus 80 Teilen Wasser und 20 Teilen Isopropanol zur Herstellung einer Behandlungslösung gelöst. Ein mit Zinkphosphat behandeltes Flußstahlblech wird einmal in die Behandlungslösung eingetaucht und 2 min in einem Trocknungsofen mit heißer Luft bei 120°C getrocknet (die Menge an aufgetragener Oniumverbindung beträgt 0,07 g/m<sup>2</sup>). Dann wird ein einen vielschichtigen Überzug bildendes Pulveranstrichmittel elektrostatisch auf die vorbehandelte Oberfläche aufgetragen. Dann erhitzt man 30 min bei 180°C unter Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films. Das verwendete, einen mehrschichtigen Überzug bildende Anstrichmittel wird hergestellt, indem man trocken gleiche Mengen an (A) einem Pulver mit einem Teilchendurchmesser nicht über 74 µm, das 16 Teile Dodecandionsäure und 100 Teile Acrylharz mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 15 000 enthält und durch Copolymerisation von 9% Methylmethacrylat, 13% Styrol, 19% 2-Äthylhexylacrylat, 39% n-Butylmethacrylat und 20% Glycidylmethacrylat erhalten wurde, und (B) an einem Pulver aus 100 Teilen Epikote 1007 (ein Epoxyharz, hergestellt von Shell Chemical Co.), 13 Teilen Trimellitsäureanhydrid und 25 Teilen Titanweiß vom Rutiltyp vermischt.

Der entstehende, mehrschichtige, aufgetragene Film wird mit einem mehrschichtigen, aufgetragenen Film verglichen, der nach dem gleichen Verfahren, wie oben, mit der Ausnahme hergestellt wurde, daß das Stahlblech nicht vorbehandelt wurde. Man beobachtet eine eindeutige Vorbehandlungswirkung im ersteren hinsichtlich der Oberflächenglätte und der Bedekung der Substratoberfläche mit der Epoxyharzkomponente.

### B e i s p i e l   3

Trimethylsulfoniumjodid (spezielle p.a.-Qualität, ein Produkt der Aldrich Chemical Co.) wird in einer Konzentration von 3% in einem Gemisch aus 50 Teilen Wasser und 50 Teilen Methyläthylketon zur Herstellung einer Behandlungslösung aufgelöst. Ein 0,8 mm dickes, mit Zinkphosphat behandeltes Aluminiumblech (Bt-712, ein Produkt der Nippon Test Panel, Co.) wird mit der Behandlungslösung sprühbeschichtet (die Menge an aufgetragener Oniumverbindung beträgt  $0,1 \text{ g/m}^2$ ). Der Überzug wird 5 min bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet und ein einen mehrschichtigen Überzug bildendes Pulveranstrichmittel wird auf die vorbehandelte Oberfläche aufgetragen. Dann erhitzt man 30 min bei  $170^\circ\text{C}$  unter Bildung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films mit einer Dicke von etwa  $80 \mu\text{m}$ .

Das verwendete, einen vielschichtigen Überzug bildende Pulveranstrichmittel wird hergestellt durch Trockenvermischen von (A) 55 Teilen eines pulverförmigen Harzes, das durch Vermischen von 100 Teilen Acrylharz mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 16 000 und durch Copolymerisation von 18% Styrol, 20% Methylmethacrylat, 33% Isobutylmethacrylat, 9% 2-Äthylhexylmethacrylat und 20% 2-Hydroxyäthylmethacrylat mit 25 Teilen eines blockierten bzw. maskierten Isocyanat-Härtungsmittels (Isophoron-diisocyanat, maskiert mit  $\epsilon$ -Caprolactam; NCO-Gehalt = 13,8%), Pulverisieren des Gemisches, Dispergieren der Teilchen mittels einer heißen Walzen, erneutes Pulverisieren und Klassifizieren auf eine Teilchengröße von nicht mehr als  $74 \mu\text{m}$  erhalten wurde, mit (B) 45 Teilen eines pulverförmigen Harzes, welches durch Vermischen von 100 Teilen eines Polyesterharzes hergestellt wurde, das ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 7200 besitzt und erhalten wurde durch Polykondensation von 29,0% Dimethylterephthalat, 17,0% Isophthalsäure, 4,3% Adipinsäure, 45,0% Neopentylglykol und 4,7% Glycerin, 25 Teilen blockiertem Isocyanat-Härtungsmittel (Xylylendiisocyanat, blockiert mit  $\epsilon$ -Capro-

lactam; NCO-Gehalt = 19,7%) und 15 Teilen Rostschuttpigment (Rustack 450, ein Produkt der Toda Kogyo K.K.) und Aufarbeiten des Gemisches auf gleiche Weise wie bei der Herstellung des Harzes (A) beschrieben.

Der vielschichtige, aufgetragene Film wird von dem Stahlbleich abgezogen und sein Querschnitt wird mit dem eines vielschichtigen, aufgetragenen Films verglichen, der nach dem gleichen Verfahren, wie oben beschrieben, hergestellt worden ist, bei dem jedoch die Substratoberfläche nicht vorbehandelt wurde. Man stellt fest, daß bei dem ersteren die Grenzfläche zwischen der oberen Schicht und der unteren Schicht, die gebildet wurde, eine vollständig horizontale Oberfläche ist, daß aber im letzteren Fall die Grenzfläche in ausgeprägtem Maße ungleichmäßig ist.

#### B e i s p i e l 4

Triphenylbenzyl-phosphoniumchlorid (spezielle p.a.-Qualität, ein Produkt der Wako Pure Chemical Co., Ltd.) wird in einer Konzentration von 1% in einem Gemisch aus 90 Teilen Wasser und 10 Teilen Isopropanol zur Herstellung einer Behandlungslösung aufgelöst. Ein gewalztes Flußstahlblech wird mit der Behandlungslösung auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 vorbehandelt (die Menge an aufgetragener Oniumverbindung beträgt  $0,04 \text{ g/m}^2$ ). Ein nicht-wäßriges, aufschlammungsartiges, einen vielschichtigen Überzug bildendes Anstrichmittel wird auf die vorbehandelte Oberfläche des Stahlbleches aufgetragen und 20 min bei  $200^\circ\text{C}$  unter Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films mit einer Dicke von etwa  $30 \mu\text{m}$  erhitzt.

Das nicht-wäßrige, aufschlammungsartige, einen vielschichtigen Überzug bildende Anstrichmittel wird hergestellt durch Dispergieren von 50 Teilen eines Polyäthylenpulvers niedriger Dichte (FLO-Thene UF 1.5, ein Produkt der

Seitetsu Chemical Industry Co.Ltd.) mit einem Schmelzindex von 1,5 g/10 min und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 25  $\mu$ m und 50 Teilen einer pulverförmigen Epoxyharzzusammensetzung mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 25  $\mu$ m, enthaltend 100 Teile Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ mit einem zahldurchschnittlichen Molekulargewicht von 3750 und einem Epoxyäquivalent von 2850 (Epikote 1009, ein Produkt der Shell Chemical Co.), 5,5 Teile Adipinsäure-dihydrazid und 20 Teile rotes Eisenoxid, in 150 Teilen eines Lösungsmittelgemisches aus 65% Isooctan und 35% Äthylcyclohexan.

Der entstehende, vielschichtige, aufgetragene Film wird mit einem vielschichtigen, aufgetragenen Film verglichen, der nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurde, mit der Ausnahme, daß die Substratoberfläche nicht vorbehandelt worden war. Der erstere wies eine vollkommen glatte, flache Oberfläche auf und die Epoxyschicht bedeckte die Oberfläche des Stahlblechs einheitlich. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche des letzteren aufgetragenen Film ungleichmäßig. Somit kann die Epoxyharzschicht nicht die Oberfläche des Substrats vollständig bedecken, und die Polyäthylenschicht ist in Stellen der Substratoberfläche freigelegt. Es wurde sichergestellt, daß durch das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren ein perfekter, mehrschichtiger, aufgetragener Film hergestellt werden kann.

#### B e i s p i e l 5

Tetraphenyl-arsenchlorid (p.a. 1, ein Produkt der Aldrich Chemical Co.) wird in Wasser zur Bildung einer 0,5%igen wäßrigen Lösung gelöst. Ein mit Zinkphosphat behandeltes Flußstahlblech wird in die wäßrige Lösung eingetaucht und 3 min zu seiner Vorbehandlung bei 140°C getrocknet (die Menge an aufgetragener Oniumverbindung beträgt 0,02 g/m<sup>2</sup>).



Ein einen vielschichtigen Überzug bildendes Anstrichmittel wird auf die vorbehandelte Oberfläche des Stahlbleches aufgetragen und 15 min bei 200°C unter Bildung eines vielschichtigen, aufgetragenen Films mit einer Dicke von etwa 25 µm erhitzt.

Das verwendete Anstrichmittel ist eine Überzugszusammensetzung vom Aufschlammungs-Typ, hergestellt durch Dispergieren von 50 Teilen eines pulverförmigen Äthylen/Vinylacetat-Copolymerpulvers (Evaflex Nr. 360, ein Produkt der Mitsui Polychemical Co., Ltd.) mit einem Schmelzindex von 2 g/10 min und einer Teilchengrößenverteilung von 5 bis 15 µm und 50 Teilen einer Epoxyharzzusammensetzung mit einer Teilchengrößenverteilung von 5 bis 40 µm und enthaltend ein Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ mit einem zahlen-durchschnittlichen Molekulargewicht von 2900 und einem Epoxyäquivalent von 1900 (Epikote 1007) und Dicyandiamid in einem Gewichtsverhältnis von 100:4,5, in 180 Teilen n-octan.

Der entstehende, vielschichtige, aufgetragene Film wird mit einem nach dem obigen Verfahren hergestellten, vielschichtigen, aufgetragenen Film verglichen, dessen Substratoberfläche nicht vorbehandelt worden war. Man stellt fest, daß der erstere hinsichtlich der Oberflächenglätte und der Bedeckung der Substratoberfläche durch die untere Schicht besser ist. Es wird somit eine eindeutige Vorbehandlungswirkung erhalten.

Ende der Beschreibung.

3030116

